



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2004057993 A**(43) Date of publication of application: **26.02.04**

(51) Int. Cl

B01D 71/02**B01D 53/22****B01D 67/00****B01D 69/10****B01D 69/12****C25D 5/02****C25D 5/26****C25D 5/50****C25D 7/00****// C01B 3/56****H01M 8/06**(21) Application number: **2002222415**(22) Date of filing: **31.07.02**(71) Applicant: **DAINIPPON PRINTING CO LTD**(72) Inventor: **YAGI YUTAKA****(54) METHOD OF MANUFACTURING HYDROGEN PRODUCING FILTER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a hydrogen producing filter which is used in a reformer for a fuel cell so that high-purity hydrogen gas can be produced stably.

SOLUTION: This hydrogen producing filter is manufactured by sticking an electrically insulating film onto one side of an electrically conductive base material having several through-holes at a sticking step, forming a copperized layer on the film-unstuck side of the base material to bury the through-holes at a copperizing step, forming a Pd alloy film on the film-removed side of the base material by plating at a film forming step and removing the copperized layer by selectively etching at a removing step.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

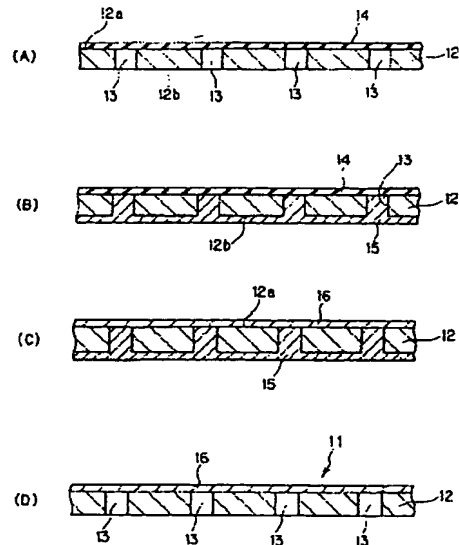


FIG. 1

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-57993

(P2004-57993A)

(43) 公開日 平成16年2月26日 (2004.2.26)

(51) Int. Cl. ⁷

F 1

テーマコード (参考)

B 01 D 71/02

B 01 D 71/02 5 0 0

4 D 0 0 6

B 01 D 53/22

B 01 D 53/22

4 G 1 4 0

B 01 D 67/00

B 01 D 67/00

4 K 0 2 4

B 01 D 69/10

B 01 D 69/10

5 H 0 2 7

B 01 D 69/12

B 01 D 69/12

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-222415 (P2002-222415)

(22) 出願日

平成14年7月31日 (2002.7.31)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(74) 代理人 100095463

弁理士 米田 潤三

(74) 代理人 100098006

弁理士 血田 秀夫

(72) 発明者 八木 裕

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

F ターム (参考) 4D006 GA41 HA42 JB09 MA03 MA09

MC02X NA31 NA45 NA50 PB18

PB66 PC80

4G140 FA02 FB09 FC01 FE01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素製造用フィルタの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 燃料電池の改質器に使用して高純度の水素ガスを安定して製造可能な水素製造用フィルタの製造方法を提供する。

【解決手段】 貼設工程にて複数の貫通孔を有する導電性基材の一方の面に絶縁性フィルムを貼設し、銅めっき工程にて絶縁性フィルムを貼設していない導電性基材の面に貫通孔を埋めるように銅めっき層を形成し、膜形成工程にて絶縁性フィルムを除去した後の導電性基材面にめっきによりPd合金膜を形成し、除去工程にて銅めっき層を選択エッチングにより除去することにより水素製造用フィルタを製造する。

【選択図】 図1

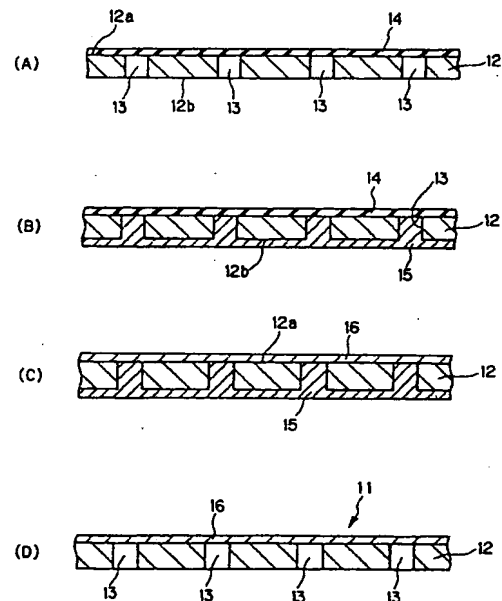


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

複数の貫通孔を有する導電性基材の一方の面に絶縁性フィルムを貼設する貼設工程と、
該絶縁性フィルムを貼設していない前記導電性基材の面に前記貫通孔を埋めるように銅め
つき層を形成する銅めつき工程と、
前記絶縁性フィルムを除去した後の導電性基材面にめっきによりPd合金膜を形成する膜
形成工程と、
前記銅めつき層を選択エッチングにより除去する除去工程と、を有することを特徴とする
水素製造用フィルタの製造方法。

【請求項 2】

複数の貫通孔を有する導電性基材の該貫通孔に樹脂部材を充填する充填工程と、
前記導電性基材の一方の面に無電解めっき及び真空成膜法のいずれかによりPd合金膜を
成膜して導電性下地層を形成する下地形成工程と、
前記導電性下地層上にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、
前記樹脂部材のみを溶解して除去する除去工程と、を有することを特徴とする水素製造用
フィルタの製造方法。

【請求項 3】

前記膜形成工程では、電解めっきによりPd合金膜を形成することを特徴とする請求項 1
または請求項 2 に記載の水素製造用フィルタの製造方法。

【請求項 4】

前記膜形成工程では、まずPd合金を構成する各成分の薄膜をめっきにより積層し、その
後、熱処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成することを特徴とする請求項 1 また
は請求項 2 に記載の水素製造用フィルタの製造方法。

【請求項 5】

導電性基材の両面に所定のレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクとし
て両面から前記導電性基材をエッチングして複数の貫通孔を形成するエッチング工程と、
前記導電性基材の前記貫通孔内を閉塞するように電解めっきによりPd合金膜を形成する
膜形成工程と、
前記レジストパターンを除去する除去工程と、を有することを特徴とする水素製造用フィ
ルタの製造方法。

【請求項 6】

前記膜形成工程では、まずPd合金を構成する各成分の薄膜を電解めっきにより積層し、
その後、熱処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成することを特徴とする請求項 5
に記載の水素製造用フィルタの製造方法。

【請求項 7】

前記導電性基材はステンレス基板であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいづれ
かに記載の水素製造用フィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、水素製造用フィルタの製造方法に係り、特に燃料電池用に各種の炭化水素系燃
料を水蒸気改質して水素リッチガスを生成するための水素製造用フィルタの製造方法に関
する。

【0002】**【従来の技術】**

近年、地球環境保護の観点で二酸化炭素等の地球温暖化ガスの発生がなく、また、エネル
ギー効率が高いことから、水素を燃料とすることが注目されている。特に、燃料電池は水
素を直接電力に変換できることや、発生する熱を利用するコジェネレーションシステムに
おいて高いエネルギー変換効率が可能なことから注目されている。これまで燃料電池は宇
宙開発は海洋開発等の特殊な条件において採用されてきたが、最近では自動車や家庭用分

10

20

30

40

50

散電源用途への開発が進んでいる。また、携帯機器用の燃料電池も開発されている。

【0003】

燃料電池は、天然ガス、ガソリン、ブタンガス、メタノール等の炭化水素系燃料を改質して得られる水素リッチガスと、空気中の酸素とを電気化学的に反応させて直接電気を取り出す発電装置である。一般に燃料電池は炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素リッチガスを生成する改質器と、電気を発生させる燃料電池本体と、発生した直流電気を交流に変換する変換器等で構成されている。

このような燃料電池は、燃料電池本体に使用する電解質、反応形態等により、リン酸型燃料電池（P A F C）、熔融炭酸塩型燃料電池（M C F C）、固体酸化物型燃料電池（S O F C）、アルカリ型燃料電池（A F C）、固体高分子型燃料電池（P E F C）の5種類がある。このうち、固体高分子型燃料電池（P E F C）は、リン酸型燃料電池（P A F C）、アルカリ型燃料電池（A F C）等の他の燃料電池と比較して、電解質が固体である点において有利な条件を備えている。

【0004】

しかし、固体高分子型燃料電池（P E F C）は触媒に白金を使用し、かつ、作動温度が低いため、電極触媒が少量のCOによって被毒し、特に高電流密度領域において性能劣化が著しいという欠点がある。このため、改質器で生成された改質ガス（水素リッチガス）に含有されるCO濃度を10ppm程度まで低減して高純度水素を製造する必要がある。改質ガスからのCO除去の方法の一つとして、Pd合金膜をフィルタとして使用した膜分離法が用いられている。Pd合金膜は、膜にピンホールやクラック等がなければ原理的には水素のみが透過可能であり、改質ガス側を高温高圧（例えば、300℃、3～100kg/cm²）とすることにより、低水素分圧側に水素を透過する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような膜分離法では、水素の透過速度は膜厚に反比例するため薄膜化が要求されるが、Pd合金膜は機械的強度の面から、単体では30μm程度までの薄膜化が限度であり、膜厚が十数μm程度のPd合金膜を使用する場合には、Pd合金膜の低水素分圧側に多孔構造の支持体を配置していた。しかし、Pd合金膜と支持体とを別体で改質器に装着するので、良好なシーリングを得るための作業性が悪く、また、Pd合金膜と支持体との擦れが生じてPd合金膜の耐久性が十分ではないという問題があった。

上記の問題を解消するために、接着剤を用いてPd合金膜と多孔構造の支持体とを一体化したフィルタが開発されている。しかし、支持体の孔部に位置するPd合金膜から接着剤を除去する必要がある製造工程が煩雑であるという問題があった。また、改質器において高温高圧下で使用されるので、接着剤の劣化が避けられずフィルタの耐久性が不十分であった。

本発明は上述のような事情に鑑みてなされたものであり、燃料電池の改質器に使用して高純度の水素ガスを安定して製造可能な水素製造用フィルタの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

このような目的を達成するために、本発明は、複数の貫通孔を有する導電性基材の一方の面に絶縁性フィルムを貼設する貼設工程と、該絶縁性フィルムを貼設していない前記導電性基材の面に前記貫通孔を埋めるように銅めっき層を形成する銅めっき工程と、前記絶縁性フィルムを除去した後の導電性基材面にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、前記銅めっき層を選択エッチングにより除去する除去工程と、を有するような構成とした。

本発明は、複数の貫通孔を有する導電性基材の該貫通孔に樹脂部材を充填する充填工程と、前記導電性基材の一方の面に無電解めっき及び真空成膜法のいずれかによりPd合金膜を成膜して導電性下地層を形成する下地形成工程と、前記導電性下地層上にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、前記樹脂部材のみを溶解して除去する除去工程と、

を有するような構成とした。

【0007】

本発明の他の態様として、前記膜形成工程では、電解めっきによりPd合金膜を形成するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記膜形成工程では、まずPd合金を構成する各成分の薄膜をめっきにより積層し、その後、熱処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成するような構成とした。

また、本発明は、導電性基材の両面に所定のレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクとして両面から前記導電性基材をエッチングして複数の貫通孔を形成するエッチング工程と、前記導電性基材の前記貫通孔内を閉塞するように電解めっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、前記レジストパターンを除去する除去工程と、を有する
10 10

ような構成とした。

本発明の他の態様として、前記膜形成工程では、まずPd合金を構成する各成分の薄膜を電解めっきにより積層し、その後、熱処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成する
10 10

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

図1は本発明の水素製造用フィルタの製造方法の一実施形態を示す工程図である。

本発明の製造方法は、まず、貼設工程において、複数の貫通孔13を有する導電性基材12の一方の面12aに絶縁性フィルム14を貼設する（図1（A））。導電性基材12の材質としては、SUS304、SUS430等のオーステナイト系、フェライト系のステンレス等を挙げることができ、厚みは20～500μm、好ましくは50～300μmの範囲内で適宜設定することができる。また、貫通孔13は、所定のレジストパターンを介したエッチング、打ち抜き、レーザー加工等の手段により形成したものであり、個々の貫通孔13の開口寸法は10～500μm、好ましくは50～300μmの範囲内、導電性
30 30

【0009】

上記の絶縁性フィルム14は、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の樹脂フィルムを使用することができる。このような絶縁性フィルム14の厚みは、材質、電気絶縁性能、フィルム強度等を考慮して適宜設定することができる。例えば、30～300μm程度とすることができる。導電性基材12上への絶縁性フィルム14の貼設は、ポリアミド系等の接着剤を用いた方法、絶縁性フィルムの熱融着性を利用した方法等により行うことができる。

次に、銅めっき工程において、絶縁性フィルム14を貼設していない導電性基材面12bに対して銅めっきを行って、貫通孔13を埋めるように銅めっき層15を形成する（図1（B））。この銅めっき工程は、貫通孔13を銅めっきにより埋めることが目的であり、導電性基材面12b上に形成される銅めっき層15の厚み、形状には特に制限はない。

【0010】

次いで、膜形成工程において、上記の絶縁性フィルム14を除去し、除去後の導電性基材面12a上にめっきによりPd合金膜16を形成する（図1（C））。絶縁性フィルム14の除去は、剥離あるいは溶解により行うことができる。また、Pd合金膜16の形成は、電解めっきにより直接Pd合金膜を形成する方法、電解めっき、あるいは、無電解めっきによりPd合金を構成する各成分の薄膜を導電性基材面12a上に積層し、その後、熱
50 50

処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成する方法等により行うことができる。例えば、めっきによりPdを10 μ mの厚みで形成し、この上にめっきによりAgを1 μ mの厚みで形成し、その後、250℃、10分間の熱処理を施すことによりPd合金化することができる。また、Pd/Ag/Pd3層、Pd/Ag/Pd/Ag4層等の多層めっきを行った後、熱処理を施してもよい。形成するPd合金薄膜16の厚みは0.5~30 μ m、好ましくは1~15 μ m程度とすることができる。

尚、導電性基材面12aに、例えば、Niストライクめっきを施すことにより、形成されるPd合金膜16に対する密着性を高めることができる。このようなNiストライクめっきの厚みは、例えば、0.01~0.1 μ mの範囲で設定することができる。

【0011】

次に、除去工程において、選択エッチングより銅めっき層15を除去することにより、水素製造用フィルタ11を得る(図1(D))。選択エッチングは、アンモニア系のエッチング液を使用し、スプレー方式、浸漬方式、吹きかけ等により行うことができる。

上記のように製造された水素製造用フィルタ11は、Pd合金膜16が導電性基材12に対して高い強度で固着されており、水素透過効率を高めるためにPd合金膜を薄くしても、耐久性が極めて高いフィルタである。また、接着剤は使用されていないため、耐熱性に優れ高温高圧下での使用が可能であり、さらに、改質器への装着等の作業性にも優れている。

【0012】

図2は本発明の水素製造用フィルタの製造方法の他の実施形態を示す工程図である。

まず、充填工程において、導電性基材22に設けられた複数の貫通孔23に樹脂部材24を充填する(図2(A))。導電性基材22の材質、厚みは、上述の導電性基材12と同様とすることができる。貫通孔23の形成方法、寸法、形成密度も上述の貫通孔13と同様とすることができる。また、導電性基材22は、貫通孔23を形成した後、例えば、Niストライクめっきを施して、後工程で形成されるPd合金膜に対する密着性を高めることができる。このようなNiストライクめっきの厚みは、例えば、0.01~0.1 μ mの範囲で設定することができる。

【0013】

上記の樹脂部材は、後述の下地形成工程、膜形成工程において安定した耐性を示し、かつ、除去工程において確実に溶解除去できるものであり、例えば、ノボラック系レジスト樹脂等を使用することができる。このような樹脂材料を貫通孔23に充填するには、スキージング等の方法を採用することができる。

次に、下地形成工程において、貫通孔23に樹脂部材24が充填されている導電性基材12の一方の面にPd合金膜を形成して導電性下地層25を形成する(図2(B))。この下地形成工程は、貫通孔23に充填されている樹脂部材24の露出面に導電性を付与することが目的であり、形成される導電性下地層25の厚みは0.01~0.2 μ mの範囲で設定することができる。導電性下地層25となるPd合金膜は、無電解めっきにより形成することができ、また、スパッタリング、真空蒸着等の真空成膜法により形成してもよい。

【0014】

次いで、膜形成工程において、導電性下地層25上にめっきによりPd合金膜26を形成する(図2(C))。このPd合金膜26の形成は、電解めっきにより直接Pd合金膜を形成する方法、電解めっき、あるいは、無電解めっきによりPd合金を構成する各成分の薄膜を導電性下地層25上に積層し、その後、熱処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成する方法等により行うことができる。形成するPd合金薄膜26の厚みは0.5~30 μ m、好ましくは1~15 μ m程度とすることができる。

【0015】

次に、除去工程において、樹脂部材24のみを溶解して除去することにより、水素製造用フィルタ21を得る(図2(D))。樹脂部材24の溶解除去は、使用する樹脂材料に応じてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶剤、あるいはデスミ

10

20

30

40

50

ア溶液（シブレイ（株）製）等を使用し、スプレー方式、浸漬方式等により行うことができる。

上記のように製造された水素製造用フィルタ 21 は、Pd 合金膜 26 が導電性下地層 25 を介して導電性基材 22 に高い強度で固着されており、水素透過効率を高めるために Pd 合金膜を薄くしても、耐久性が極めて高いフィルタである。また、接着剤は使用されていないため、耐熱性に優れ高温高圧下での使用が可能であり、さらに、改質器への装着等の作業性にも優れている。

【0016】

図 3 は本発明の水素製造用フィルタの製造方法の他の実施形態を示す工程図である。

本発明の製造方法は、エッチング工程において、まず、導電性基材 32 の両面に、複数の小開口部を有するレジストパターン 34a, 34b を形成する（図 3（A））。レジストパターン 34a の各開口部は、導電性基材 32 を介してレジストパターン 34b の各小開口部に対向しており、相互に対向する小開口部同士の開口面積は同じであってもよく、あるいは、一方、例えばレジストパターン 34b の小開口部の開口面積の方を大きくしてもよい。このようなレジストパターン 34a, 34b の小開口部の形状、寸法は、エッチング条件、導電性基材 32 の材質、厚み等を考慮して適宜設定することができる。上記の導電性基材 32 の材質、厚みは、上述の導電性基材 12 と同様とすることができる。また、レジストパターン 34a, 34b は、例えば、従来公知のポジ型、ネガ型の感光性レジスト材料から選択した材料を塗布し、所定のマスクを介して露光、現像することにより形成することができる。

【0017】

次に、上記のレジストパターン 34a, 34b をマスクとして導電性基材 32 をエッチングすることにより、導電性基材 32 に微細な貫通孔 33 を複数形成する（図 3（B））。導電性基材 32 のエッチングは、塩化鉄、塩化銅等のエッチング液を使用し、スプレー方式、浸漬方式、吹きかけ等により行うことができる。このようにエッチングにより導電性基材 32 に形成された貫通孔 33 は、導電性基材面 32a 側の開口面積や、導電性基材面 32b 側の開口寸法が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲内であり、導電性基材 32 の全面積に占める複数の貫通孔 33 の開口面積の合計が $5 \sim 75\%$ 、好ましくは $10 \sim 50\%$ の範囲内とすることができる。尚、レジストパターン 34a, 34b をマスクとして導電性基材 32 を両面からエッチングする場合、一般に、形成された貫通孔 33 の内壁面の略中央部に突出部位 33a が生じる。したがって、このような突出部位 33a が存在する場合、上記の貫通孔 33 における開口面積は、突出部位 33a における開口面積とする。

【0018】

次いで、膜形成工程において、導電性基材 32 の貫通孔 33 内を閉塞するように電解めっきにより Pd 合金膜 36 を形成する（図 3（C））。この Pd 合金膜 36 の形成は、レジストパターン 34a, 34b をマスクとして、電解めっきにより直接 Pd 合金膜を形成する方法、電解めっきにより Pd 合金を構成する各成分の薄膜を形成し、その後、熱処理を施して成分拡散により Pd 合金膜を形成する方法等により行うことができる。このような Pd 合金膜 36 の形成では、上記のエッチング工程で形成された貫通孔 33 の内壁面の略中央部に突出部位 33a が存在する場合、この突出部位 33a にて電流密度が高くなり、突出部位 33a を閉塞するように Pd 合金膜が形成されることになる。形成する Pd 合金薄膜 36 の厚みは $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 程度とすることができる。また、上記の Pd 合金膜の形成前に、導電性基材 32 の貫通孔 33 内に Ni ストライクめっきを施し、Pd 合金膜に対する密着性を高めることができる。このような Ni ストライクめっきの厚みは、例えば、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲で設定することができる。

【0019】

次に、除去工程において、レジストパターン 34a, 34b を除去することにより、水素製造用フィルタ 31 を得る（図 3（D））。レジストパターン 34a, 34b の除去は、水酸化ナトリウム溶液等を用いて行うことができる。

上記のように製造された水素製造用フィルタ 31 は、Pd 合金膜 36 が貫通孔 33 を閉塞するように導電性基材 32 に高い強度で固着されており、水素透過効率を高めるために Pd 合金膜を薄くしても、耐久性が極めて高いフィルタである。また、接着剤は使用されていないため、耐熱性に優れ高温高压下での使用が可能であり、さらに、改質器への装着等の作業性にも優れている。

【0020】

【実施例】

次に、より具体的な実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

【実施例 1】

水素製造用のフィルタの作製

10

基材として厚み $50\mu\text{m}$ の SUS 304 材を準備し、この SUS 304 材の両面に感光性レジスト材料（東京応化工業（株）製 OFPR）をディップ法により塗布（膜厚 $7\mu\text{m}$ （乾燥時））した。次に、開口寸法（開口直径）が $120\mu\text{m}$ である円形状の開口部をピッチ $200\mu\text{m}$ で複数備えたフォトマスクを上記レジスト塗膜上に配し、このフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、開口寸法（開口直径）が $120\mu\text{m}$ である円形状の開口部を有するレジストパターンを SUS 304 材の両面に形成した。尚、各面に形成したレジストパターンの各開口部の中心は、SUS 304 材を介して一致するようした。

【0021】

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件で SUS 304 材をエッチングした。

20

（エッチング条件）

- ・温度： 50°C
- ・塩化鉄濃度： 45ボーム
- ・圧力： $3\text{kg}/\text{cm}^2$

【0022】

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、SUS 304 材に複数の貫通孔が形成されてなる導電性基材を得た。形成された貫通孔は、内壁面の略中央部に突出部位を有するものであり、突出部位における開口寸法（開口直径）は $70\mu\text{m}$ であった。

30

次いで、上記の SUS 304 材の一方の面に、厚み $200\mu\text{m}$ の絶縁性フィルムを貼り付けた。（以上、貼設工程）

【0023】

次に、SUS 304 材の絶縁性フィルムを貼設していない面に対して、下記の条件で電解銅めっきを行い、貫通孔を銅めっきで埋めると共に、SUS 304 材の表面に銅めっき層（厚み約 $80\mu\text{m}$ ）を形成した。（以上、銅めっき工程）

（銅めっき条件）

- ・使用浴：硫酸銅めっき浴
- ・液温： 30°C
- ・電流密度： $1\text{A}/\text{dm}^2$

40

【0024】

次に、絶縁性フィルムを SUS 304 材から剥離して除去し、この除去後の SUS 304 材の表面に下記の条件で電解めっきにより Pd 合金膜（厚み $8\mu\text{m}$ ）を形成した。（以上、膜形成工程）

（電解めっきによる Pd 合金膜の成膜条件）

- ・使用浴：塩化 Pd めっき浴（Pd 濃度： $12\text{g}/\text{L}$ ）
- ・pH： $7\sim 8$
- ・電流密度： $1\text{A}/\text{dm}^2$
- ・液温： 40°C

次に、銅めっき層を選択的にエッチングして除去した。（以上、除去工程）

50

上記の銅めっき層の除去が終了した後、3 cm×3 cmの寸法に切断して、水素製造用のフィルタとした。

【0025】

水素製造用フィルタの評価

上述のように作製した水素製造用フィルタを改質器に装着し、フィルタのPd合金膜にブタンガスと水蒸気の混合物を高温高圧条件（300℃、10 kg/cm²）で連続10時間供給し、フィルタの多孔基材側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から10時間経過するまでの間のCO濃度は8～10 ppmと極めて低く、また、水素リッチガスの流量は10 L/時であり、本発明により製造された水素製造用フィルタが優れた耐久性、水素透過効率を有することが確認された。 10

【0026】

[実施例2]

水素製造用のフィルタの作製

実施例1と同様にして、SUS304材に複数の貫通孔を形成して導電性基材を得た。次に、上記のSUS304材に下記の条件でNiストライクめっき（厚み0.01 μm）を施し、その後、上記のSUS304材の貫通孔に樹脂部材（シプレイ（株）製AZ111）を充填した。この樹脂部材の充填は、スキージングにより行った。（以上、充填工程）

(Niストライクめっき条件)

- ・浴組成：塩化ニッケル … 300 g/L
- ホウ酸 … 30 g/L
- ・pH：2
- ・液温：55～65℃
- ・電流密度：10 A/dm²

【0027】

次に、貫通孔に樹脂部材が充填されたSUS304材の一方の面に対して、下記の前処理を施し、その後、下記の条件で無電解めっきを行い、貫通孔を充填している樹脂部材表面、および、SUS304材表面に無電解Niめっき層（厚み0.4 μm）を形成して導電性下地層とした。（以上、下地形成工程） 30

(前処理)

アルカリ脱脂 → 水洗 → 化学エッチング（過硫酸アンモニウム200 g/L水溶液（20℃±5℃）中にて） → 水洗 → 酸処理（10%希硫酸（常温）） → 水洗
→ 酸処理（30%希塩酸（常温）） → 増感
剤付与液中に浸漬（組成：塩化Pd 0.5 g、塩化第一スズ25 g、塩酸300 mL、水600 mL） → 水洗

【0028】

(無電解Niめっき条件)

- ・浴組成：硫酸Ni … 20 g/L
- 次亜リン酸ナトリウム … 10 g/L
- 乳酸 … 3 g/L
- クエン酸ナトリウム … 5 g/L
- 酢酸ナトリウム … 5 g/L
- ・pH：4.5～6.0
- ・液温：50～65℃

10

【0029】

次に、上記の導電性下地層上に下記の条件で電解めっきによりPd合金膜（厚み8μm）を形成した。（以上、膜形成工程）

（電解めっきによるPd合金膜の成膜条件）

- ・使用浴：塩化Pdめっき浴（Pd濃度：12 g/L）
- ・pH：7～8
- ・電流密度：1 A/dm²
- ・液温：40℃

20

【0030】

次に、貫通孔に充填されている樹脂部材を下記の処理浴（シプレイ（株）製デスミア浴）を用いて溶解除去した。（以上、除去工程）

(デスミア浴の処理条件)

- ・膨潤工程の浴組成：MLB-211 … 20体積%
- Cup-Z … 10体積%
- ・膨潤工程の浴温度：80℃
- ・粗化工程の浴組成：MLB-213A … 10体積%
- MLB-213B … 15体積%
- ・粗化工程の浴温度：80℃

30

上記の樹脂部材の除去が終了した後、3cm×3cmの寸法に切断して、水素製造用のフィルタとした。

【0031】

水素製造用フィルタの評価

上述のように作製したフィルタを改質器に装着し、実施例1と同様の条件でフィルタのPd合金膜にブタンガスと水蒸気の混合物を供給し、フィルタの多孔基材側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から300時間経過するまでの間のCO濃度は8～10ppmと極めて低く、また、水素リッチガスの流量は10L/時であり、本発明により製造された水素製造用フィルタが優れた耐久性、水素透過効率を有することが確認された。

40

【0032】

[実施例3]

水素製造用のフィルタの作製

下地形成工程において、無電解めっき法に代えて、下記の条件によるスパッタリング法によりPd合金膜（厚み0.2μm）を形成して導電性下地層とした他は、実施例2と同様にして、水素製造用のフィルタを作製した。

50

(スパッタリング条件)

- ・RFパワー：500W
- ・アルゴンガス圧： 5.4×10^{-2} Pa
- ・DC電流：2.5A

【0033】

水素製造用フィルタの評価

上述のように作製したフィルタを改質器に装着し、実施例1と同様の条件でフィルタのPd合金膜にブタンガスと水蒸気の混合物を供給し、フィルタの多孔基材側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から300時間経過するまでの間のCO濃度は8~10ppmと極めて低く、また、水素リッチガスの流量は10L/時であり、本発明により製造された水素製造用フィルタが優れた耐久性、水素透過効率を有することが確認された。

【0034】

[実施例4]

水素製造用のフィルタの作製

実施例1と同様に、レジストパターンをマスクとしてエッチングによりSUS304材に複数の貫通孔を形成した。但し、エッチング処理が終了した後は、レジストパターンを除去することなくSUS304材の表面に残した。(以上、エッチング工程)

次に、上記のSUS304材の貫通孔内に下記の条件でNiストライクめっき(厚み0.2μm)を施した。

(Niストライクめっき条件)

- ・浴組成：塩化ニッケル … 300g/L
- ホウ酸 … 30g/L
- ・pH：2
- ・液温：55~65℃
- ・電流密度：10A/dm²

【0035】

次に、レジストパターンをマスクとして、貫通孔内を閉塞するように下記の条件で電解めっきによりPd合金膜(厚み15μm)を形成した。(以上、膜形成工程)

(電解めっきによるPd合金膜の成膜条件)

- ・使用浴：塩化Pdめっき浴(Pd濃度：12g/L)
- ・pH：7~8
- ・電流密度：1A/dm²
- ・液温：40℃

次に、SUS304材上のレジストパターンを5%水酸化ナトリウム水溶液を用いて除去した。(以上、除去工程)

上記のレジストパターンの除去が終了した後、3cm×3cmの寸法に切断して、水素製造用のフィルタとした。

【0036】

水素製造用フィルタの評価

上述のように作製したフィルタを改質器に装着し、実施例1と同様の条件でフィルタのPd合金膜にブタンガスと水蒸気の混合物を供給し、フィルタの多孔基材側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から300時間経過するまでの間のCO濃度は8~10ppmと極めて低く、また、水素リッチガスの流量は10L/時であり、本発明により製造された水素製造用フィルタが優れた耐久性、水素透過効率を有することが確認された。

【0037】

【比較例】

水素製造用のフィルタの作製

実施例 1 と同様にして、S U S 3 0 4 材に複数の貫通孔を形成して導電性基材を得た。次に、この導電性基材に接着剤を介して厚み $30\mu\text{m}$ の P d 合金膜を接着して一体化し、その後、導電性基材の貫通孔に残存する接着剤をアセトンを用いて除去した。この一体化物を $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ の寸法に切断して、水素製造用のフィルタとした。

【0038】

水素製造用フィルタの評価

上述のように作製したフィルタを改質器に装着し、実施例 1 と同様の条件でフィルタの P d 合金膜にブタンガスと水蒸気の混合物を供給し、フィルタの多孔基材側へ透過する水素リッチガスの C O 濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から 300 時間経過するまでは、C O 濃度は $8\sim 10\text{ppm}$ と極めて低く良好であったが、300 時間経過後は、接着剤が高温高圧条件で劣化したことによる P d 合金膜の剥離が生じ、P d 合金膜のクラック発生等により C O 濃度が 3 % 程度まで増大し、耐久性が悪いことが確認された。

【0039】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、めっきにより形成された P d 合金膜が複数の貫通孔を有する導電性基材に高い強度で固着され一体化されており、接着剤は使用されていないため、耐熱性に優れ高温高圧下での使用が可能であるとともに、P d 合金膜を薄くして水素透過効率を高めても耐久性に優れ、かつ、改質器への装着等の作業性に優れた水素製造用フィルタを製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の水素製造用フィルタの製造方法の一実施形態を示す工程図である。

【図 2】本発明の水素製造用フィルタの製造方法の他の実施形態を示す工程図である。

【図 3】本発明の水素製造用フィルタの製造方法の他の実施形態を示す工程図である。

【符号の説明】

- 1 1, 2 1, 3 1…水素製造用フィルタ
- 1 2, 2 2, 3 2…導電性基材
- 1 3, 2 3, 3 3…貫通孔
- 1 4…絶縁性フィルム
- 1 5…銅めっき層
- 1 6…P d 合金膜
- 2 4…樹脂部材
- 2 5…導電性下地層
- 2 6…P d 合金膜
- 3 4 a, 3 4 b…レジストパターン
- 3 6…P d 合金膜

【図 1】

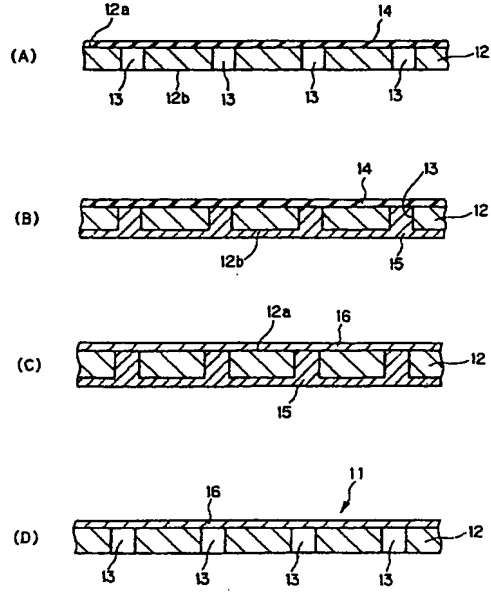


FIG. 1

【図 2】

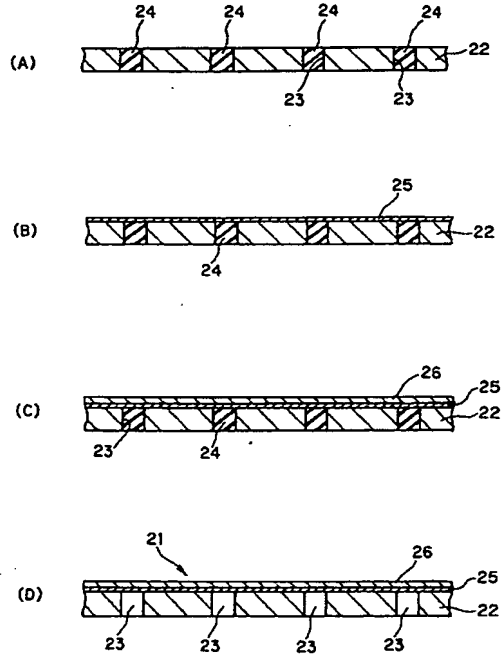


FIG. 2

【図 3】

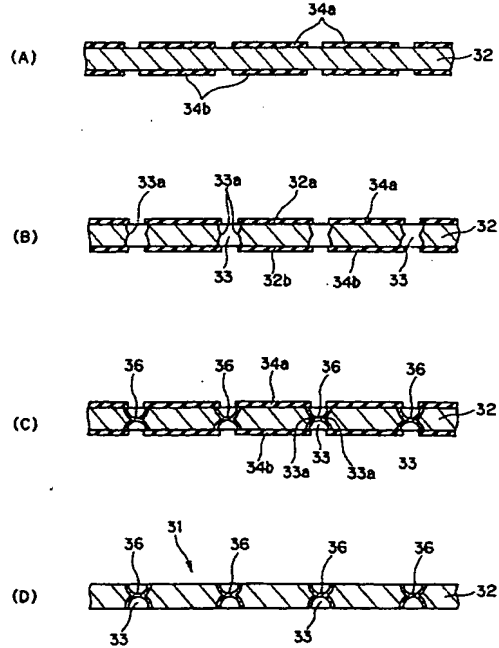


FIG. 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C 2 5 D	5/02	C 2 5 D	5/02	B
C 2 5 D	5/26	C 2 5 D	5/26	E
C 2 5 D	5/50	C 2 5 D	5/26	Q
C 2 5 D	7/00	C 2 5 D	5/50	
// C 0 1 B	3/56	C 2 5 D	7/00	G
H 0 1 M	8/06	C 2 5 D	7/00	R
		C 2 5 D	7/00	Y
		C 0 1 B	3/56	Z
		H 0 1 M	8/06	G

F ターム (参考) 4K024 AA24 AB02 AB08 AB17 BA04 BB09 BB27 BC07 DA09 DB01
FA05 GA01 GA16
SH027 AA06 BA01 BA16